Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Zur Kenntnis des Verteilungssatzes.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 30. Juni 1905, vormittags 11 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Herbert Fischer.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr cand. phil. **M. Knoch,**

Herr cand. phil. **A. Guttmann.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Gadamer.**

Meinen lieben Eltern.

Vor etwa dreissig Jahren haben Berthelot und Jungfleisch[1]) Versuche ausgeführt, um das Verhalten eines Stoffes kennen zu lernen, wenn er gleichzeitig der Einwirkung zweier Lösungsmittel ausgesetzt wird, die ihrerseits garnicht oder doch nur in ganz geringem Grade mischbar sind, sodass stets zwei Schichten auftreten. Aus ihren Bestimmungen ergab sich, dass sich die Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen stets auf ein konstantes Verhältnis einstellen, das nur von der Temperatur nicht aber von der absoluten Menge der Bestandteile des Systemes abhängig ist, wie die nachstehenden Tabellen zeigen:

Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Aether bei 11° C:

c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
0,473[2])	0,052[3])	9,0
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff bei 18° C:

---

[1]) Ann. chim. phys. 4, Ser. 26 (1872) 403—407.

[2]) gr. in 10 ccm. Wasser.

[3]) gr. in 10 ccm. Aether.

c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
0,0041 [1])	1,74 [2])	1:420
0,0032	1,29	400
0,0016	0,66	410
0,0010	0,41	410
0,00017	0,076	440

Der konstante Ausdruck $\frac{c}{c_1}$ heisst der Verteilungskoëffi-cient, den wir also definieren können als das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen, mit denen ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes vorhanden ist.

Verschiedene Gesetzmässigkeiten ähnlicher Art sind schon früher bekannt gewesen, aber ohne dass man sich des Zusammenhanges bewusst gewesen wäre, der alle diese Tatsachen als Spezialfälle eines grossen Gesetzes darstellt.

Hierher gehört zum Beispiel das Henrysche Gesetz, das über die Absorption der Gase handelt und lehrt, dass eine Flüssigkeit um so mehr von einem Gase löst, je grösser sein Partialdruck über der Flüssigkeit ist. Der Druck den ein Gas ausübt, entspricht der Menge der im Gasraume enthaltenen Molekeln, stellt also seine Konzentration in der Gasphase dar. In mathematischer Form lautet demnach das Gesetz:

$$c = C \cdot c_1,$$

wo c und c_1 die Konzentrationen des Gases in der flüssigen und gasförmigen Phase und C einen Proportionalitätsfaktor darstellen. Das Gas verteilt sich also in einem konstanten Verhältnis zwischen den beiden Schichten: Flüssigkeit und Dampfraum.

Ebenso gehört hierher die Tatsache, dass jeder feste Körper eine bestimmte, nur von der Temperatur abhängige

---

[1]) gr. in 10 ccm. Wasser.

[2]) gr. in 10 ccm. Schwefelkohlenstoff.

Löslichkeit besitzt. Denn hierbei handelt es sich um die Verteilung des festen Stoffes zwischen zwei Phasen, dem festen Bodenkörper und der Flüssigkeit. Die Konzentration der einen Phase, des Bodenkörpers, ist konstant, denn der feste Körper hat stets dieselbe Konzentration entsprechend seiner Zusammensetzung, wenn auch seine Menge sich ändert. In der wie oben geschriebenen Gleichung $c = C \cdot c_1$ wird also, wenn c die Konzentration in der festen Phase und c_1 die in der flüssigen bedeutet, c konstant sein müssen, und dementsprechend auch c_1 stets den gleichen Wert erreichen; das heisst, die Zusammensetzung der Lösung ist konstant, der feste Körper hat eine bestimmte Löslichkeit.

Genau so verhält es sich mit der Erscheinung, dass jede Flüssigkeit einen für jede Temperatur bestimmten Dampfdruck zeigt. Hier findet die Verteilung zwischen Flüssigkeit und Dampfraum statt. Die Phase konstanter Konzentration ist hier die Flüssigkeit. Es wird also auch dabei in der Gleichung $c = C \cdot c_1$ die Konzentration der Flüssigkeit (c) konstant, also muss auch c_1 stets den gleichen Wert annehmen.

Dass alle diese und zahlreiche andere Tatsachen als Spezialfälle eines grossen Gesetzes erscheinen, hat in voller Bedeutung Nernst erkannt, der die hierhergehörigen Gesetzmässigkeiten als Verteilungssatz zusammenfasst, der folgendermassen formuliert werden kann:

Bei gegebener Temperatur existiert für jede Molekelgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen zwei Phasen, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekelgattungen und gleichgültig, ob sie mit jener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht. Mit Rücksicht auf die Aenderungen der Molekulargrössen durch Dissociation und Association zergliedert Nernst den Verteilungssatz in folgende Sätze:

1) Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoëffizient bei gegebener Temperatur konstant.

2) Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekelgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3) Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissociation oder Association begriffen, so gilt Satz 1 für jede der bei der Umsetzung entstandenen Molekelgattungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergibt.

Auf Grund dieses Verteilungssatzes sind zunächst von Nernst, später auch von anderer Seite zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, um wichtige Aufschlüsse über chemische und physikalische Eigenschaften gelöster Stoffe zu gewinnen.

So hat Nernst[1]) den Verteilungsatz benutzt, um die Molekulargewichte gelöster Stoffe kennen zu lernen. Er verteilte Bernsteinsäure zwischen Benzol und Wasser und fand, dass das Verhältnis der direkt berechneten Konzentrationen durchaus nicht konstant ist, wie es der Verteilungssatz verlangt. In der folgenden Tabelle bezeichnen c und c_1 die Konzentrationen der Bernsteinsäure in Wasser und Benzol.

c	c	$\frac{c}{c_1}$
0,0150	0,242	0,062
0,0195	0,412	0,048
0,0289	0,970	0,030

in 10 ccm. Flüssigkeit.

Aus der Inkonstanz dieses Verhältnisses geht hervor, dass die Bernsteinsäure in den Lösungsmitteln sich nicht einfach gelöst haben kann, sondern dass irgend welche Veränderungen mit ihr vor sich gegangen sein müssen, sodass die Säure im Benzol und im Wasser nicht mehr in gleicher Form vorliegt. Verschiedene Tatsachen, wie Gefrierpunktsbestimmungen, Gleichgewichtsuntersuchungen und so weiter

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8, 110.

hatten nun schon früher die Fähigkeit des Benzols dargetan, die in ihm gelösten Stoffe zu Doppelmolekeln zu polymerisieren. Würde diese Erscheinung auch in dem vorliegenden Falle zutreffen, so können wir naturgemäss bei obiger Verteilung keinen konstanten Verteilungskoëffizienten mehr erwarten, denn der gelöste Körper befindet sich dann in beiden Phasen nicht in gleichem Molekularzustande. Nehmen wir die Bildung von Bernsteinsäuredoppelmolekeln in der benzolischen Phase an, und bezeichnen wir die Doppelmolekeln mit B, die einfache mit A, so wird ihre Bildung durch die Gleichung: $2A = B$ dargestellt werden können. Dem Massenwirkungsgesetz entsprechend muss diese Bildung zu einem Gleichgewichtszustande führen, und es ist alsdann die Konzentration der Doppelmolekeln proportional dem Quadrat der Konzentrationen der Einzelmolekeln, also, wenn B und A jetzt nicht nur die Stoffe, sondern auch die Konzentrationen bedeuten:

$$A^2 = K \cdot B,$$
$$A = \sqrt{K \cdot B}$$

Wir können daher nur auf ein konstantes Verteilungsverhältnis rechnen, wenn wir der Konzentration des Stoffes im Wasser, wo sein Molekulargewicht den Einzelmolekeln entspricht, die Quadratwurzel der Konzentration im Benzol gegenüberstellen. Führen wir diese Rechnung in vorliegendem Falle aus, so erhalten wir in der Tat einen konstanten Verteilungskoëffizienten:

$$\frac{c}{\sqrt{c_1}}$$

0,0305
0,0304
0,0293

Während dieser Fall die Brauchbarkeit des Verteilungssatzes zur Bestimmung physikalischer Konstanten erweist, haben die folgenden Beispiele mehr chemischen Charakter.

Jakowkin[1]) hat den Verteilungssatz benutzt, um zu erforschen, in welcher Form Jod in einer Jodjodkaliumlösung enthalten ist, und wie weit diese neu entstandene Jodadditionsverbindung ihrerseits in Jodkalium und Jod dissociiert ist. Verteilt man Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, so wird sich ein konstantes Verteilungsverhältnis einstellen, das leicht durch Titration des Jods in jeder Phase bestimmbar ist. So fanden Berthelot und Jungfleisch[2]), dass auf 1 Mol Jod im Wasser 410 Mol Jod im Schwefelkohlenstoff kommen. Wird jetzt Jodkalium im Wasser gelöst, so wird dieses Verhältnis gestört, indem sich Jod mit dem Jodkalium zu Jodjodkalium verbindet, das andererseits wieder in einem gewissen Grade in Jod und Jodkalium dissociiert. Dieses abdissociierte Jod lässt sich nun nicht durch direkte Titration feststellen, denn dabei würden infolge der Störung des Gleichgewichtes stets neue Jodmengen aus dem Jodjodkalium gebildet werden und die ganze gelöste Jodmenge in Reaktion treten. Schüttelt man aber die wässrige Jodjodkaliumlösung mit Schwefelkohlenstoff, so wird sich nur das im Gleichgewicht befindliche freie Jod zwischen den beiden Schichten verteilen. Da sich die Menge Jod in der Schwefelkohlenstoffphase durch Titration leicht bestimmen lässt und der Verteilungskoëffizient des Jods zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser bekannt ist, lässt sich auch die Menge freien Jods in der wässrigen Phase berechnen. Jakowkin macht dazu folgende Ueberlegung: Nimmt man an, dass in einem Volumen x einer Kaliumjodidlösung 1 Molekül Jod enthalten ist und x Teile davon dissociiert sind, so werden 1—x Teile an Jodkalium gebunden sein. Wird das ganze Quantum von Kaliumjodid (die Zahl der Jodkaliummolekeln auf 1 Jodmolekel) mit a bezeichnet, so wird a—1 + x freies Jodkalium vorhanden sein. Befindet sich in der Lösung das Gleichgewicht:

$$KJ \cdot mJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2,$$

[1]) Jakowkin, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 539.

[2]) Berthelot und Jungfleisch, Ann. chim. phys. 1872, **26**, 407.

so ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$[KJ][J_2]^m = K[KJ \cdot mJ_2].$$

Werden hierin die obigen Werte eingesetzt, so lautet die Dissociationsgleichung:

$$(a - 1 + x) \cdot x^m = K \cdot x(1 - x).$$

Wird $m = 1$ angenommen, das heisst, addiert sich an eine Jodkaliummolekel 1 Jodmolekel, so wird

$$K = \frac{(a - 1 + x) \cdot x}{x(1 - x)}$$

Wird nun x (die Menge des freien Jods) immer durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nach dem Verteilungssatze ermittelt und dieser Wert in die obige Gleichung eingesetzt, so nimmt der letzte Ausdruck einen konstanten Wert an, ein Beweis, dass in der Lösung die Verbindung KJ_3 enthalten ist.

Interessante Schlüsse haben auch Hantzsch und Sebaldt[1]) aus der Veränderlichkeit des Verteilungskoëffizienten gezogen. Nernst gibt an, dass der Einfluss der Temperatur auf das Verteilungsverhältnis sehr gering ist, und weist darauf hin, dass auch der Absorptionskoëffizient der Gase mit der Temperatur im allgemeinen nicht sehr beträchtlich, und zwar für verschiedene Gase in gleichem Sinne variiert. Im Gegensatz dazu zeigen Hantzsch und Sebaldt in einer Arbeit über den Zustand wässriger Ammoniak- und Aminlösungen, dass bei diesen häufig eine Aenderung der Temperatur sehr grosse Abweichungen des Verteilungskoëffizienten veranlasst. Aus der Veränderlichkeit des Verteilungsverhältnisses nun schliessen sie auf Veränderungen in den betreffenden Systemen und stellen, indem sie den Verteilungssatz gewissermassen umkehren, folgenden Satz auf:

„Die Verschiebung des Verteilungskoëffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systemes ist ein Mass für die Veränderung, die der verteilte Stoff hierbei erleidet."

---

[1]) Zeitschr. phys. Chemie 30, 258.

Uebereinstimmend zeigte sich bei den Versuchen von Hantzsch und Sebaldt, dass der Verteilungskoëffizient nur dann Veränderlichkeit aufweist, wenn das eine der beiden Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus (zum Beispiel Aether oder Glycerin) und das andere ein Kohlenwasserstoff (zum Beispiel Toluol oder Chloroform) war. Nach eingehender Erörterung der in Betracht kommenden Verhältnisse gelangen sie zu dem Schlusse, dass hier der gelöste Stoff (zum Beispiel die Aminbase) und das Lösungsmittel (Wasser) auf einander einwirken unter Bildung von Hydraten, die als solche in wasserfreien Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform etc.) nicht löslich sind, in wässriger Lösung mit steigender Temperatur aber zerfallen und dadurch eine Abnahme der Löslichkeit im Wasser und eine Zunahme der Löslichkeit im Benzol, Chloroform etc. hervorrufen. Bei genügend hoher Temperatur wird schliesslich das ganze Hydrat zerfallen sein, sodass der Stoff sich also in beiden Lösungsmitteln in gleichem Zustande befindet; infolgedessen wird dann ein konstantes Verteilungsverhältnis eintreten.

Weitere Beiträge zur Kenntnis des Verteilungssatzes sollen die nachstehenden Versuche geben.

Experimenteller Teil.

I.

Ueber die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol.

Ueber die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol liegen nur spärliche Angaben vor. Es sind wohl nur Beobachtungen von Kalvert[1]) über die Verteilung von Wasserstoffsuperoxyd, von Fox[2]) über die Verteilung von Borsäure und von Auerbach[3]) über die Verteilung von arseniger Säure bekannt geworden. Die folgenden Zeilen haben den Zweck, einige weitere Verteilungskoëffizienten zwischen Wasser und Amylalkohol zu bringen.

Der zu den Versuchen benutzte Amylalkohol war von Kahlbaum als „Amylalkohol, frei von Pyridin (iso-)“ bezogen worden. Bei der Destillation ging ein geringer Vorlauf über; benutzt wurde die zwischen 126° und 129° siedende Fraktion. Das spezifische Gewicht betrug bei 25° 0,80872.

In allen folgenden Tabellen sind unter A die gelösten Millimol in 10 ccm. Alkohol und unter W die gelösten Millimol in dem gleichen Volumen Wasser geschrieben.

Bei der Verteilung der Säuren wurden nach einander Säuren von verschiedenem Stärkegrade untersucht und der

---

[1]) Zeitschr. für physkal. Chemie 38, 521.

[2]) Abegg, Fox und Herz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 130.

[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 37, 353.

Gehalt sowohl in der wässrigen als auch in der amylalkoholischen Phase durch Titration mit Alkali festgestellt. Um in der amylalkoholischen Phase mit einer wässrigen Alkalilösung titrieren zu können, musste der amylalkoholischen Schicht Aethylalkohol zugesetzt werden, damit Mischung stattfinden konnte. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Nur die schwächste der benutzten Säuren, das Phenol, konnte nicht in dieser Weise bestimmt werden; es wurde mit Bromlösung nach Kohlrausch[1]) titriert. Hiernach führt man das Phenol durch Einwirkung einer bekannten Menge Brom in Tribromphenol über, ersetzt das überschüssige Brom durch Jod und bestimmt seine Menge durch Titration mit Thiosulfat. Die Differenz zwischen der gesamten zugesetzten Brommenge und der durch Rücktitration gefundenen gibt die Menge des Phenols unter Berücksichtigung der Tatsache, dass 6 Brom auf 1 Phenol kommen:

$$C_6H_5OH + 6Br = C_6H_2Br_3OH + 3HBr.$$

Um eine längere Zeit brauchbare Bromlösung von bekanntem Titer zu erhalten, wurde nicht direkt Brom in Wasser gelöst, sondern eine Lösung von Natriumbromid und -bromat hergestellt, die durch Zusatz von Salzsäure während der Titration zersetzt wird und nach der Gleichung:

$$5NaBr + NaBrO_3 + 6HCl = 3H_2O + 6NaCl + 6Br$$

eine bestimmte Menge Brom liefert.

Eine geeignete Bromid-Bromatlösung wurde derart gewonnen, dass in eine gekühlte konzentrierte Natronlauge solange Brom unter Umrühren eingetragen wurde, bis ein deutlicher Ueberschuss davon vorhanden war. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, von etwa nicht löslichen Stoffen abfiltriert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die Einwirkung des Broms entspricht der Gleichung:

$$6Br + 6NaOH = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O.$$

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 15, 233 [1876].

Der genaue Titer wurde in einer abpipettierten Probe nach dem Ansäuern durch Zusatz von Jodkalium und Thiosulfat festgestellt. Zur Phenolbestimmung pipettierte ich 10 ccm. der zu untersuchenden Phase in eine mit Glasstöpsel gut verschliessbare Flasche ab und liess aus einer Bürette eine bestimmte Menge der Bromlösung hinzufliessen. Durch Zusatz von Salzsäure wurde das Brom frei gemacht, das nun auf das Phenol unter Bildung eines weissen, voluminösen Niederschlages von Tribromphenol einwirkte. Nach etwa zehn Minuten langem Schütteln setzte ich Jodkaliumlösung hinzu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit eingestellter Thiosulfatlösung. Zu beachten ist bei der Titration, dass nur soviel Bromlösung zugefügt werden darf, dass Brom in möglichst geringem Ueberschuss vorhanden ist, was jedesmal durch Probieren festgestellt werden muss.

Während die Phenolwerte im Wasser gute Uebereinstimmung zeigten, lässt die Genauigkeit der Methode in der zur Erhöhung der Mischungsfähigkeit wiederum mit Aethylalkohol versetzten amylalkoholischen Phase sehr zu wünschen übrig, weil die Alkohole mit dem Brom reagieren.

Daher wurden die Verteilungskoëffizienten beim Phenol nur auf zwei Stellen ausgerechnet.

Phenol bei 25° (K^{1}) = 0,0000005[2])

A	W	A : W
0,75	0,047	$1{,}6 \cdot 10^{1}$
0,9	0,05	$1{,}8 \cdot 10^{1}$
1,1	0,07	$1{,}6 \cdot 10^{1}$
2,6	0,16	$1{,}6 \cdot 10^{1}$
54,1	3,83	$1{,}4 \cdot 10^{1}$
56,3	3,9	$1{,}4 \cdot 10^{1}$

[1]) Dissoziationskonstante K = 100 k.

[2]) Hantzsch, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 32, 3069.

Essigsäure bei 20° (K = 0,00180[1]))

A	W	A : W
0,8034	0,8838	0,909
1,687	1,808	0,933
3,304	3,515	0,941
4,82	5,223	0,923
7,296	7,944	0,918
7,975	8,573	0,930
9,481	10,245	0,925
10,70	11,66	0,917
12,08	13,26	0,911
	Mittel	0,923

Essigsäure bei 25°

7,961	8,526	0,934

Bernsteinsäure bei 20° (K = 0,00665[2]))

A[3])	W[3])	A : W
0,1888	0,2684	0,703
0,3643	0,5252	0,694
0,7077	1,0373	0,682
1,440	2,1266	0,677
2,7147	4,0495	0,670
3,8995	6,0795	0,641
5,1995	8,099	0,642
6,334	10,170	0,623
7,119	11,555	0,616

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chemie 3, 174.
[2]) Ostwald, l. c. 281.
[3]) Berechnet als Millimol $\frac{C_4H_6O_4}{2}$

Oxalsäure bei 20° (K = ca. 10[1])

A[2])	W[2])	A : W
0,1451	0,6806	0,213
0,3273	1,275	0,256
0,7233	2,364	0,306
1,717	4,599	0,373
2,550	6,699	0,381
3,400	8,279	0,411
4,300	10,029	0,421

Pikrinsäure bei 25° (K = 16,4[3]))

A	W	A : W
0,09296	0,05531	1,680
0,1850	0,09203	2,01
0,4127	0,1613	2,559
0,5182	0,1869	2,773
1,079	0,3161	3,415
1,638	0,4471	3,660
2,189	0,5624	3,892
2,549	0,6423	3,968

Bei Betrachtung der vorliegenden Zahlen ergibt sich, dass die ausgerechneten Verteilungskoëffizienten bei den schwachen Säuren Phenol und Essigsäure von der Konzentration unabhängig sind. Bei der etwas stärkeren Bernsteinsäure zeigt sich ein leichter Gang der Verteilungskoëffizienten in dem Sinne, dass mit steigender Konzentration der Quotient Alkohol: Wasser langsam sinkt, die Verteilung sich also zu gunsten des Wassers verschiebt.

Die stärksten der untersuchten Säuren, Oxalsäure und Pikrinsäure, dagegen liefern Quotienten, bei denen von einer Konstanz überhaupt keine Rede mehr sein kann. Um für

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 281.

[2]) Berechnet als Millimol $\frac{C_2H_2O_4}{2}$

[3]) Rothmund und Drucker, Zeitschrrift für physikalische Chemie 46, 851.

diese kolossalen Abweichungen eine mögliche Erklärung zu finden, wurde die folgende Betrachtung angestellt: Oxalsäure und Pikrinsäure sind in wässriger Lösung nicht unerheblich dissoziiert; dagegen ist wahrscheinlich ihre Dissoziation in der amylalkoholischen Schicht gering. Nehmen wir an, dass wir die Dissoziation im Alkohol vernachlässigen können, so wird, um ein konstantes Verteilungsverhältnis zu finden, die Gesamtkonzentration der Säure im Alkohol und derjenige Teil der Säure im Wasser einzusetzen sein, der undissoziiert ist. Der undissociierte Teil wurde zunächst bei der Pikrinsäure berechnet, da ihre Dissociationskonstante von Rothmund und Drucker zu 0,164 l. c.) genau bestimmt worden ist. Bezeichnet man die Gesamtkonzentration der Pikrinsäure im Wasser mit Cw, die Konzentration der undissociierten Säure mit HPi und die ihrer Ionen mit $H^{\cdot}$ und Pi', so lehrt das Massenwirkungsgesetz:

$$H^{\cdot}.Pi' = 0{,}164\,HPi,$$
$$Pi^{2} = 0{,}164\,HPi,$$
$$Pi' + HPi = Cw,$$
$$HPi + \sqrt{0{,}164\,HPi} = Cw,$$
$$HPi = Cw + 0{,}082 \pm \sqrt{0{,}164\,Cw + 0{,}082^{2}}.$$

Bei der Ausrechnung ist zu berücksichtigen, dass nur das Minuszeichen vor der Wurzel in Frage kommt, da die Menge der undissociierten Säure natürlich kleiner als die Gesamtkonzentration sein muss. Es ergeben sich die undissociierten Säuremengen im Wasser in der Reihenfolge der wie oben geschriebenen Versuche zu:

0,0087	0,1561
0,026	0,2461
0,0613	0,3304
0.0759	0,3893

Rechnen wir jetzt den Quotienten aus der Gesamtkonzentration im Alkohol und diesen Werten aus, so finden wir:

10,07	6,9
7,1	6,65
6,73	6,64
6,82	6,5

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen bis auf die erste kann als befriedigend gelten. Nur für die verdünnteste Lösung gilt der konstante Wert nicht, wahrscheinlich, worauf der hohe Wert hindeutet, weil in der verdünntesten Alkoholschicht auch die Dissociation hervortritt. Unter der Voraussetzung, dass der Verteilungskoëffizient zwischen den undissociierten Mengen in beiden Schichten 6,7 beträgt, könnte man sogar den Dissociationsgrad der Säure in der verdünnten alkoholischen Lösung nach dem Verteilungsgesetze berechnen; dazu würde aber noch eine Reihe möglichst genauer Versuche, besonders in grösseren Verdünnungen, nötig sein, weil bei den sehr stark verdünnten Säuren die Titrationsfehler bereits sehr ins Gewicht fallen.

Eine gleiche Rechnung kann auch für Oxalsäure angestellt werden; nur ist leider bei dieser einerseits die Dissociationskonstante nicht genau bekannt — Ostwald (l. c.) schätzt sie zu ca. 0,1 —, und andererseits liegen bei dieser die Verhältnisse insofern komplizierter, als die Oxalsäure eine zweibasische Säure ist, die stufenweise in

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^{\cdot} + HC_2O_4'$$

und

$$HC_2O_4' = H^{\cdot} + C_2O_4''$$

dissociiert. Nehmen wir nun wenigstens für die grösseren Konzentrationen an, dass nur die erste Dissociationsgleichung in Frage kommt, und setzen wir die Dissociationskonstante gleich 0,1, so kommen wir zu der anologen Gleichung wie bei der Pikrinsäure:

$$H_2C_2O_4 = Cw + 0{,}05 - \sqrt{0{,}1\,Cw + 0{,}05^2}.$$

Rechnen wir hiernach die Konzentrationen der undissociierten Oxalsäure im Wasser aus, so ergeben sich in der Reihenfolge der früheren Versuche die Zahlen:

0,464	5,924
0,965	7,416
1,926	9,08
3,967	

die hiermit ausgerechneten Quotienten der Gesamtkonzentrationen im Alkohol und der undissociierten Mengen im Wasser sind:

0,31	0,43
0,34	0,47
0,376	0,475
0,43	

Der Gang der Verteilungsquotienten ist wesentlich geringer als bei den unkorrigierten Werten. Die letzten vier Zahlen erscheinen beinahe als konstant und können wohl als Bestätigung dafür angesehen werden, dass wenigstens für die konzentrierteren Lösungen die obigen Ueberlegungen anwendbar sind. Bei den verdünnteren Lösungen treten wohl die Dissociationen der zweiten Stufe mehr hervor; auch fallen hier die durch die Ungenauigkeit der Dissociationskonstanten bedingten Fehler mehr ins Gewicht.

Weiterhin wurde die Verteilung einer Reihe Basen zwischen Wasser und Amylalkohol untersucht. Die Bestimmung erfolgte in beiden Phasen durch Titration mit Säure und Nitrophenol als Indikator; Methylorange war nicht brauchbar, weil damit die Umschläge im Alkohol zum Teil nicht scharf waren. Der amylalkoholischen Schicht wurde zur Erhöhung der Mischbarkeit mit der wässrigen Säurelösung Aethylalkohol zugesetzt.

Ammoniak bei 20°. (K = 0,0018[1]))

A	W	A : W
0,1224	0,8917	0,137
0,231	1,7095	0,135
0,3461	2,4083	0,144
0,4566	3,190	0,143
0,5455	3,6406	0,149
0,6651	4,566	0,146
0,7486	5,113	0,146
0,8422	5,795	0,145
0,9169	6,236	0,147
1,016	6,770	0,150
1,549	10,165	0,151
1,789	12,558	0,142
2,434	16,428	0,148
2,874	19,70	0,146
4,551	29,755	0,153
	Mittel.	0,145
	bei 25°	
0,573	3,991	0,144

Methylamin bei 25°. (K = 0,050[2]).

A	W	A : W
0,3804	1,155	0,330
1,070	3,036	0,352
1,759	5,054	0,348
2,219	6,083	0,364
2,315	6,429	0,360
2,981	8,126	0,367
3,974	10,613	0,374

[1]) Hantzsch und Davidson, Ber. der deutschen chemischen Gesellsch. 31, 1633 [1899].

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 13, 294.

Triäthylamin bei 25° (K = 0,064 [1])

A	W	A : W
2,273	0,0875	26,0
4,408	0,1664	26,5
4,868	0,1846	26,4
6,418	0,2474	26,0

Bei den Basen ist der Verteilungskoëffizient von der Konzentration ziemlich unabhängig; beim Ammoniak und Methylamin scheint eine geringe Neigung für eine Steigerung des Koëffizienten in dem Sinne vorhanden zu sein, dass sich bei wachsender Konzentration das Gleichgewicht zu gunsten des Alkohols verschiebt.

Sehr interessant ist das Verhalten des Jods bei der Verteilung zwischen Amylalkohol und Wasser beziehungsweise Jodkaliumlösung.

Die Bestimmung des Jods erfolgte in beiden Phasen durch Titration mit Natriumthiosulfat, wobei zur Erhöhung der Mischungsfähigkeit der amylalkoholischen Schicht wieder Aethylalkohol zugesetzt wurde.

Da die Löslichkeit des Jods in Wasser sehr gering ist, so ist der Verteilungskoëffizient sehr gross; bei der im Wasser gelösten geringen Jodmenge fallen die Titrationsfehler prozentual sehr ins Gewicht, sodass die erhaltenen Zahlen wenig genau sind; daher sind die Verteilungskoëffizienten nur auf zwei Stellen ausgerechnet.

Jod bei 25°

A	W	A : W
2,78	0,0127	$2{,}2 \cdot 10^2$
5,99	0,0255	$2{,}3 \cdot 10^2$
6,53	0,0278	$2{,}3 \cdot 10^2$
6,72	0,0267	$2{,}5 \cdot 10^2$

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 294.

Da das Jod in wässriger Jodkaliumlösung viel leichter löslich ist, so nehmen bei der Verteilung von Jod zwischen Amylalkohol und Jodkaliumlösung die Verteilungskoëffizienten kleinere Werte an. Die folgenden Tabellen beziehen sich auf 25°.

A	$\frac{1}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
2,517	0,1398 [1])	18,0
5,562	0,2274	24,4
9,135	0,2749	33,2

A	$\frac{2}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
2,558	0,1641	15,58
5,002	0,2870	17,40
8,770	0,4459	19,67
10,810	0,4823	22,39
17,160	0,5525	31,05
20,504	0,5864	34,96

A	$\frac{3}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
2,963	0,1954	15,16
5,481	0,3477	15,76
8,272	0,5144	16,08
10,762	0,6481	16,60
13,738	0,7708	17,83

A	$\frac{4}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
2,596	0,1758	14,83
4,870	0,3274	14,87
7,313	0,5019	14,55
9,495	0,6589	14,42
11,717	0,8169	14,34
13,556	0,9440	14,36

[1]) Die Angabe ist in Millimol J auf 10 ccm. ausgedrückt.

A	$\frac{5}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
2,623	0,1551	16,90
5,092	0,3206	15,63
7,172	0,4964	14,45
9,152	0,6598	13,87
11,636	0,8531	13,64

A	$\frac{10}{10}$ n. KJ-Lösung	A : Lös.
3,115	0,1688	18,46
6,736	0,4406	15,28
10,605	0,7708	13,77
13,938	1,1875	11,75

Der Einfluss des Jodkaliums auf die Verteilung des Jods ist also von der Jodkaliumkonzentration abhängig: bei niedrigen Jodkaliumnormalitäten zeigen die Verteilungskoëffizienten A : Lös. ein Anwachsen mit steigendem Jodgehalt, das heisst, Verschiebung zu gunsten des Alkohols, während bei höheren Jodkaliumkonzentrationen das Umgekehrte der Fall ist: Verschiebung zu gunsten des Wassers. In der Mitte, bei ca. $\frac{4}{10}$ n. KJ-Lösung ist der Verteilungskoëffizient konstant.

Eine quantitative Erklärung dieser Erscheinungen zu geben, ist mir nicht gelungen. Die Verhältnisse sind hier deswegen so kompliziert, weil es sich um die gleichzeitige Verteilung von elementarem Jod, Jodkalium und dem im Wasser in grosser Menge, im Alkohol in unbekannter Menge vorhandenen Kaliumtrijodid[1]) handelt. Dazu kommt, dass nach Hantzsch[2]) Verteilungsversuchen auch das Jod in wässriger Lösung Hydrate bildet.

[1]) Jakowkin, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 539; 20, 19.
[2]) Hantzsch, Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 711.

II.

Ueber die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei den Untersuchungen über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Benzol oder seinen Homologen war im allgemeinen nicht zu erwarten, dass die Quotienten aus den Konzentrationen des gelösten Stoffes im Wasser und im Kohlenwasserstoff sich als konstant erweisen würden, da es ja bekannt ist, dass Körper in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Vorliebe Doppelmolekeln bilden. Für diesen Fall müssen die Quadratwurzeln aus den Konzentrationen im Kohlenwasserstoff berechnet und durch die Konzentrationen in der wässrigen Phase dividiert werden, um ein konstantes Verhältnis zu liefern. Aber auch bei Berücksichtigung dieser Tatsache wird ein konstantes Verteilungsverhältnis nur so lange auftreten, als die Kohlenwasserstoffphase nur Doppelmolekeln enthält und nicht neben diesen auch durch Dissociation einfache entstanden sind[1]). Diese Dissoziation der Doppelmolekeln wird um so mehr hervortreten, je verdünnter die Lösungen werden. Der Verteilungskoëffizient

$$\frac{\sqrt{\text{Konzentration im Kohlenwasserstoff}}}{\text{Konzentration im Wasser}}$$

wird also nur für konzentriertere Lösungen konstant sein können.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde eine Konstante zu finden gesucht, deren Berechnung sich auf Grund einfacher Betrachtungen ausführen liess, und deren tatsächliche Konstanz nur dann eintreten konnte, wenn die Ueberlegungen über Doppelmolekelbildungen und ihre Dissociation richtig waren. Die notwendige Konstante ergab sich aus dem Massenwirkungsgesetz und dem Verteilungssatze.

---

[1]) Nernst, Zeitschr. für physikal. Chemie 8, 110 [1891]; — Hendrixson, Zeitschr. für anorgan. Chem. 13, 73 [1897].

Bezeichnen wir die Konzentration der einfachen Molekeln im Kohlenwasserstoff mit M_k und die Konzentration im Wasser mit M_w, so ist nach dem Verteilungssatze

$$\frac{M_k}{M_w} = K_v$$

In der Kohlenwasserstoffphase sei die Zahl der Doppelmolekeln D, dann ist

$$D = k \cdot M_k^2.$$

Nach der ersten Gleichung ist

$$M_k = K_v \cdot M_w, \text{ also}$$
$$D = k \cdot K_v^2 \cdot M_w^2, \text{ oder,}$$

da $k\ K_v^2$ konstant gleich K ist, wird

$$D = K \cdot M_w^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 1)$$

Weiterhin ist die durch direkte Analyse in der Kohlenwasserstoffphase gefundene Gesamtkonzentration C_k gleich der Summe der einfachen und Doppelmolekeln:

$$C_k = D + M_k$$
$$D = C_k - M_k$$
$$D = C_k - K_v \cdot M_w \quad \ldots\ldots\ldots\ 2)$$

Aus 1) und 2) folgt

$$C_k - K_v \cdot M_w = K \cdot M_w^2$$
$$\frac{C_k}{M_w^2} - \frac{K_v \cdot M_w}{M_w^2} = K.$$

C_k und M_w, die Konzentrationen im Kohlenwasserstoff und im Wasser, sind durch Analyse bestimmbar. Nur K_v, der wirkliche Verteilungskoeffizient der Konzentration im Wasser und der einfachen Molekeln im Kohlenwasserstoff, ist nicht bekannt. Derselbe ergibt sich aber mit einiger Genauigkeit durch probierende Extrapolation aus den für die kleinsten Konzentrationen berechneten Quotienten der Gesamtkonzentrationen im Kohlenwasserstoff und im Wasser; denn diese Quotienten entsprechen ja Kohlenwasserstoffphasen, die bereits viele Einzelmolekeln enthalten.

Als Lösungsmittel kamen bei den Versuchen ausser Wasser zur Verwendung Benzol, Toluol und die drei Xylole. Sie waren von Kahlbaum bezogen und nochmals fraktioniert destilliert worden.

Die Stoffe, die zwischen diesen Lösungsmitteln verteilt wurden, waren Essigsäure, Chloressigsäure, Pikrinsäure, Trimethylamin, Aceton und Phenol. Die Bestimmung der drei Säuren und der Base erfolgte durch einfache Titration. Das Aceton wurde nach der Methode von Messinger[1]) bestimmt: Die Titrationsmethode stützt sich auf folgende Gleichung:

$$CH_3COCH_3 + 6J + 4KOH =$$
$$CHJ_3 + 3KJ + C_2H_3O_2K + 3H_2O$$

Zu 10 ccm. der zu untersuchenden Phase wurde Kalilauge gesetzt, deren Menge sich nach der Konzentration des Acetons richtete. Hierzu liess ich aus einer Bürette eine bestimmte Menge einer Jodlösung von bekanntem Titer fliessen und schüttelte in gut verschlossener Stöpselflasche einige Minuten um. Darauf wurde Salzsäure im Ueberschuss zugefügt und das überschüssige Jod mit eingestellter arseniger Säure zurücktitriert. Aus seiner Menge und der des anfänglich zugesetzten Jods war die Quantität des zur Jodoformbildung verbrauchten Jods und daraus die Menge des vorhandenen Acetons zu berechnen.

Das Phenol wurde durch Titration mit Brom nach Koppeschaar[2]) bestimmt, wobei die Bestimmung in der Kohlenwasserstoffphase nicht direkt vorgenommen wurde, sondern nach dem öfteren Ausschütteln derselben mit Kalilauge in der so erhaltenen Lösung.

In den folgenden Tabellen stehen unter W, B, T und X die in 10 ccm. wässriger, benzolischer, toluolischer und xylolischer Phase enthaltenen Millimole des verteilten Stoffes. Darauf folgen der aus den Konzentrationen direkt berechnete

---

[1]) Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft 21, 3366 [1888].
[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 15, 233 [1876].

Quotient, der Quotient mit der Quadratwurzel aus der Konzentration der Kohlenwasserstoffphase und zuletzt die oben abgeleitete Konstante K, wobei immer der zur Berechnung angenommene extrapolierte Wert für Kv angegeben ist. Diese Konstante ist meist nur für die niedrigeren Konzentrationen ausgerechnet worden, weil die Dissociation später nicht mehr in Betracht kommt.

Die folgenden Bestimmungen sind sämtlich bei 25° ausgeführt worden.

Essigsäure zwische Wasser und Benzol.

B	W	B:W
0,159	5,793	0,0274
0,261	8,557	0,0305
0,554	13,821	0,0401
1,075	20,543	0,0523
1,580	25,867	0,0610
1,928	28,926	0,0666
2,559	32,984	0,0776
5,007	49,764	0,1006
7,586	63,660	0,1191
9,053	69,974	0,1294

$\sqrt{B:W}$	$K = K_v - 0{,}02$
0,069	0,0012
0,060	0,0012
0,054	0,0015
0,052	0,0016
0,049	0,0016
0,048	0,0016
0,048	—
0,045	—
0,043	—
0,043	—

Essigsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W
0,0604	3,338	0,0181
0,170	7,666	0,0222
0,343	11,714	0,0293
0,373	12,288	0,0303
0,502	15,154	0,0331
0,864	20,633	0,0418
1,177	24,772	0,0475
4,471	54,016	0,0828
5,750	62,614	0,0918
6,899	69,512	0,0992
10,040	84,440	0,1189
12,690	95,100	0,1365

$\sqrt{T:W}$	K ($K_v = 0{,}011$)
0,0735	0,0021
0,0540	0,0016
0,0501	0,0016
0,0498	0,0016
0,0468	0,00145
0,0450	0,0015
0,0436	0,00145
0,0392	—
0,0374	—
0,0374	—
0,0374	—
0,0374	—

Essigsäure zwischen Wasser und m-Xylol.

m-X	W	X:W
0,226	10,304	0,0219
0,612	19,710	0,0311
4,034	58,334	0,0691
8,068	85,468	0,0944
9,666	92,360	0,1046

$\sqrt{X}:W$	K ($K_v = 0{,}015$)
0,0462	0,0007
0,0397	0,0008
0,0344	0,0009
0,0332	0,0009
0,0337	0,001

Essigsäure zwischen Wasser und o-Xylol.

o-X	W	X:W
0,754	16,670	0,0452
1,884	32,827	0,0574
3,337	48,058	0,0694
5,221	64,316	0,0812
11,627	97,860	0,1188
24,710	120,90	0,2042

$\sqrt{X}:W$
0,052
0,042
0,038
0,036
0,035
0,038

Essigsäure zwischen Wasser und p-Xylol.

p-X	W	p-X:W
0,914	16,648	0,0549
2,368	38,075	0,0622
5,815	66,590	0,0828
7,579	80,370	0,0943
8,451	84,382	0,1001
11,443	96,858	0,1181
23,513	121,430	0,1936

$\sqrt{X}$: W
0,0575
0,0405
0,0363
0,0328
0,0345
0,0350
0,040

Chloressigsäure zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B : W
0,208	7,570	0,0275
0,349	11,332	0,0308
0,522	16,049	0,0325
0,649	19,201	0,0337
0,729	21,191	0,0344
1,095	30,510	0,0359
2,533	63,916	0,0396
3,177	71,856	0,0442
4,209	80,420	0,0523

$\sqrt{B}$: W	K ($K_v = 0{,}025$)
0,0603	0,00035
0,0521	0,00055
0,0470	0,00047
0,0412	0,00046
0,0403	0,00045
0,0342	0,00035
0,0249	—
0,0248	—
0,0255	—

Chloressigsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T : W
0,114	5,914	0,0194
0,348	14,312	0,0243
0,391	15,732	0,0249

Chloressigsäure zwischen Wasser und Toluol

T	W	T:W
0,560	21,336	0,0262
0,926	33,465	0,0277
1,046	37,386	0,0280
1,152	40,534	0,0284
1,699	54,500	0,0312
2,579	71,112	0,0363
3,358	80,680	0,0416
5,434	92,040	0,0590

$\sqrt{T:W}$	$K(K_v = 0{,}022)$
0,0573	—
0,0412	0,00016
0,0398	0,000135
0,0350	0,00020
0,0288	0,000165
0,0280	0,00016
0,0264	0,00016
0,0240	—
0,0226	—
0,0227	—
0,0248	—

Wie die Tabellen lehren, zeigen sich die Voraussetzungen im allgemeinen bestätigt. Die Verteilungskoëffizienten

$$\frac{\sqrt{\text{Konzentration im Kohlenwasserstoff}}}{\text{Konzentration im Wasser}}$$

werden in der Tat annähernd konstant. Auch die für die Dissociation der Doppelmolekeln berechneten K-Werte zeigen genügende Uebereinstimmung. Die Abweichungen rühren daher, dass in dem abgeleiteten Ausdruck die Versuchsfehler und die Ungenauigkeit des ausprobierten Kv sehr ins Gewicht fallen. Für Essigsäure in o- und p-Xylol sind die K nicht berechnet worden, da

hierbei mit Ausnahme der ersten Werte die Konstanz der Verteilung unter Berücksichtigung der Doppelmolekeln immer deutlich hervortritt.

Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W
0,126	0,075	1,677
0,230	0,109	2,139
0,482	0,163	2,968
1,026	0,244	4,211
2,347	0,389	6,039
3,747	0,496	7,547
5,135	0,583	8,814

$W\alpha$	$T:W\alpha$
0,0192	6,58
0,0337	6,84
0,0620	7,80
0,1097	9,3
0,2047	11,5
0,2804	13,4
0,3446	14,9

$\sqrt{T}:W\alpha$	$K(K_v = 6)$
18,5	32,4
14,3	24,7
11,2	28,8
9,2	30,6
7,5	26,6
6,9	26,3
6,5	26

Bei der Pikrinsäure musste noch darauf Rücksicht genommen werden, dass sie in Wasser nicht unerheblich dissociiert ist, und dass nur die undissociierten Mengen bei der Berechnung des Verteilungskoëffizienten in Betracht

kommen. Es wurde daher die im ersten Teile der Arbeit abgeleitete Gleichung

$$H\,Pi = Cw + 0{,}082 - \sqrt{0{,}164\,Cw + 0{,}082^2}$$

benutzt, um die nicht dissociierten Pikrinsäuremengen zu berechnen. Sie sind unter der Rubrik Wz entsprechend den unter W stehenden Gesamtkonzentrationen angegeben. Bei der Pikrinsäure tritt eine Konstanz des Quadratwurzelausdruckes nicht ein, doch werden die Differenzen immer kleiner und würden, falls nicht die Löslichkeit der Pikrinsäure begrenzt wäre (beim letzten Versuch ist bereits Bodenkörper zugegen), anscheinend bald zur Konstanz führen.

Aceton zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B : W	$\sqrt{B}$: W
2,065	2,200	0,938	0,653
5,757	6,089	0,945	0,394
8,967	9,185	0,976	0,326
12,045	12,083	0,997	0,288
20,717	19,367	1,070	0,235
23,947	22,167	1,080	0,221

Die Verteilungskoëffizienten beim Aceton lehren, dass Doppelmolekeln nur in sehr geringem Masse vorhanden sind. Die Verteilungskoëffizienten ohne Berücksichtigung der Doppelmolekeln stimmen jedenfalls viel besser.

Trimethylamin zwischen Wasser und Benzol.

B	W	B:W
0,295	0,584	0,505
0,670	1,377	0,486
0,921	1,819	0,506
1,237	2,474	0,500
1,823	3,619	0,504
2,328	4,663	0,499
2,847	5,568	0,511
3,474	6,760	0,514
5,861	11,135	0,526

Für das Trimethylamin gilt das beim Aceton Gesagte. Die Quotienten $\sqrt{B:W}$ zeigen gar keine Andeutung einer Konstanz und sind daher weggelassen worden.

Phenol zwischen Wasser und Toluol.

T	W	T:W	$\sqrt{T:W}$	K(Kv = 1,5)	$\sqrt[3]{T:W}$
1,244	0,724	1,718	1,54	0,30	—
3,047	1,469	2,074	1,19	0,39	—
4,667	2,200	2,121	0,98	0,28	—
6,446	2,861	2,253	0,89	0,26	0,64
14,960	4,750	3,149	0,81	0,35	0,51
17,725	5,346	3,316	0,79	0,34	0,48
47,003	7,706	6,100	0,89	0,6	0,47
53,783	8,087	6,651	0,91	0,75	0,465
90,287	9,651	9,355	0,98	0,82	0,466

Phenol zwischen Wasser und m-Xylol.

X	W	X:W
1,610	1,071	1,503
4,787	2,726	1,756
12,210	5,168	2,363
22,718	6,994	3,248
34,827	8,124	4,287
51,352	9,123	5,629
77,703	10,050	7,732

$\sqrt{X}:W$	$K(K_v = 1,2)$	$\sqrt[3]{X}:W$
1,184	0,32	—
0,803	0,21	0,615
0,677	0,22	0,44
0,682	0,32	0,404
0,726	0,38	0,40
0,781	0,48	0,406
0,876	0,66	0,42

Das Verhalten des Phenols ist ein ganz eigenartiges. Die einfachen Verteilungskoëffizienten geben einen starken Gang; die Verteilungswerte mit der Quadratwurzel nehmen bis zu einem Minimum ab, um dann wieder anzusteigen. Von dem Minimum an hört auch der für die Dissociation der Doppelmolekeln abgeleitete Ausdruck auf, annähernd konstant zu sein. Dagegen zeigt sich für die höheren Konzentrationen der Ausdruck $\sqrt[3]{\text{Kohlenwasserstoff}}:W$ als ziemlich konstant, was zur Annahme von dreifachen Phenolmolekeln führt. Für die komplexe Natur des Phenols lassen sich auch andere Gründe geltend machen, sodass dieses Ergebnis mit dem Verhalten des Phenols wohl in Einklang steht. — Im Anschluss an diese Beobachtung am Phenol sei darauf hingewiesen, dass auch die meisten anderen untersuchten Stoffe in ihren allerhöchsten Konzentrationen die Neigung verraten,

den ziemlich konstant gewordenen Verteilungskoëffizienten $\sqrt{\text{Kohlenwasserstoff}}$: W in allerdings sehr geringem Masse anwachsen zu lassen; vielleicht sind also auch in ihren höchsten Konzentrationen neben den Doppelmolekeln in kleiner Zahl dreifach polymerisierte Molekeln zugegen.

Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sich so wenig in Benzol, dass der Verteilungskoëffizient nicht zu bestimmen ist.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Fischer, evangelischer Konfession, wurde als Sohn des Kaufmanns Adolf Fischer und seiner Gattin Helene geb. Stanke am 30. Juli 1881 zu Breslau geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich auf der Wanckelschen höheren Knabenschule. Von Michaelis 1892 bis Michaelis 1894 besuchte ich das Gymnasium zu St. Elisabet und von da ab das Realgymnasium am Zwinger, das ich Michaelis 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um Chemie zu studieren. Ich verbrachte meine Studienzeit an der Universität Breslau mit Ausnahme des Winter-Semesters 1902/03, in welchem ich in München immatrikuliert war.

Am 3. März 1904 bestand ich das Verbandsexamen, am 7. Juni 1905 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, v. Groth, Gürich, Herz, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, Neumann, Sachs, Schäfer.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimrat Professor Dr. **Ladenburg** und Herrn Professor Dr. **Hintze** verpflichtet für das Wohlwollen, das sie mir jederzeit bewiesen haben. Herrn Privat-Dozenten Dr. **Herz** spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Thesen.

Bei Reaktionen kolloïdaler Stoffe spielt der Verteilungssatz eine wesentliche Rolle.

Das Thorium besitzt wahrscheinlich keine eigene Radioaktivität.

Der Arsenolamprit ist als besondere Modifikation des Arsens anzusehen.